Ueber

Abkömmlinge des Aethyliden-Anilins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

J. Hamburger aus **Nördlingen**
(Schwaben).

Nördlingen 1898.
C. H. Beck'sche Buchdruckerei.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0160

Ueber

Abkömmlinge des Aethyliden-Anilins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

J. Hamburger aus **Nördlingen**
(Schwaben).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Nördlingen 1898.
C. H. Beck'sche Buchdruckerei.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. W. v. Miller und Herrn Privatdozenten Dr. Jos. Plöchl, an dieser Stelle für das mir bezeigte Wohlwollen, sowie für die überaus wertvollen Ratschläge meinen innigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Schiff'sche Basen, d. h. Kondensationsprodukte aus Anilin und dessen Homologen mit Aldehyden und Ketonen sind schon seit langer Zeit[1]) dargestellt worden. Doch sind dieselben nicht in eingehenderer Weise studiert gewesen, und besonders war von Verbindungen der primären aromatischen Amine mit aliphatischen Aldehyden die Zahl der sicher definierten krystallisierten Körper eine sehr geringe.

Es ist das Verdienst v. Miller's und Plöchl's,[2]) durch ausgedehnte Untersuchungen die oftmals komplizierten Verhältnisse der Schiff'schen Basen klar gelegt zu haben. Diese Körperklasse zeichnet sich bekanntlich durch die Anwesenheit einer doppelt gebundenen Kohlenstoff-Stickstoffgruppe (C = N) aus und charakterisiert sich durch dieselbe in ihren Reaktionen als ausserordentlich verwandt mit den Aldehyden. Analog den letzteren zeigen die Anilverbindungen grosse Anlagerungsfähigkeit für Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Natriumbisulfit und besonders für Blausäure.

Wie v. Miller und Plöchl in ihrer Abhandlung über Schiff'sche Basen (siehe Berichte der „Deutschen chemischen

---

[1]) Laurent & Gerhardt, Compt. rend. 1850 p. 117, Schickhoff, Compt. rend. 45 p. 272. H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 131, 118; Suppl. 3, 343. 140, 192; 148, 330 etc.

[2]) Berl. Ber. XXIV 2. 1700, XXIV 1. 2020.

Gesellschaft“ Band XXV 2020 u. f. S.) ausführlich beschrieben haben, treten die Kondensationsprodukte des Anilins und seiner Homologen mit aromatischen Aldehyden immer nur in der einfachsten Form nach dem Typus des Benzilidenanilins $C_6H_5 — N = CH — C_6H_5$ auf, während sich die fetten Aldehyde nur unter bestimmten Bedingungen in dieser Weise kondensieren. Gewöhnlich erscheinen letztere immer in polymeren Formen, und auch unter diesen sind nochmals zweierlei Klassen von Verbindungen zu unterscheiden.

So zeigen das polymere Anhydroformaldehydanilin und das Anhydrovaleraldehydanilin noch ganz die Reaktionen der einfachen tertiären Basen; sie lagern wie diese Blausäure an und lassen sich in Form der Nitrile in fester Form fixieren. Gänzlich abweichendes Verhalten von diesen Formen zeigen jedoch gewisse dimolekulare Formeln, wie beispielsweise das polymere Acetaldehydanilin und Propylaldehydanilin. Diese geben die Reaktionen tertiärer Basen nicht mehr, sie vermögen nicht mehr Blausäure zu addieren und zeigen die Reaktionen sekundärer Basen. Sie liefern Acetyl- Benzoyl- und Nitrosoprodukte, enthalten also eine Imidgruppe.

v. Miller und Plöchl erklären die Blausäure anlagernden einfachen Anilverbindungen für so konfiguriert, dass bei ihnen die drei Valenzen des Stickstoffatoms, das doppelt gebunden erscheint, symmetrisch in einer Ebene liegen. Die Blausäure nicht addierenden Verbindungen, wie die Derivate der Brenztraubensäure, dann die erwähnten sekundären bimolekularen Basen, sind dagegen im entsprechenden Sinne asymmetrisch, die dritte Valenz des doppelt gebundenen Stickstoffs ist bei ihnen aus der Ebene der beiden anderen Valenzen herausgedrängt. Von dieser Ansicht ausgehend, müssen bei solchen Anilverbindungen Stereoisomerien möglich sein; und es ist in der That den schon mehrmals genannten beiden Forschern gelungen,[1]) wirklich stereoisomere Anilverbindungen

[1]) Berl. Ber. XXVII 2. 1296.

zu erhalten. Zu der von Eckstein[1]) dargestellten bimolekularen Base von sekundären Charakter, dem Acetaldehydanilin von der Formel

$$C_6H_5 - N = CH - CH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$C_6H_5 - NH - CH - CH_3$$

— die Bildung dieser Basis ist mit der Aldolbildung aus Acetaldehyd zu vergleichen — erhielt Eibner[2]) ein wirklich isomeres Produkt, das gleiche Zusammensetzung, gleiche Molekulargrösse und ebenfalls gleichen sekundären Charakter besass, chemisch aber von der Eckstein'schen Basis sicher verschieden war. Durch geeignete Mittel konnte die von Eibner hergestellte Base in die Eckstein'sche übergeführt werden. Die dritte Valenz des Stickstoffs ist es also, die in dem einen Fall nach der einen, im andern nach der entgegengesetzten Richtung von der Ebene der beiden andern Valenzen abgelenkt ist.

Auch aus *p*-Anisidin und Propionaldehyd lassen sich solche stickstoffstereomere Formen gewinnen. Weitere höchst interessante Beobachtungen über Stereoisomerien des Stickstoffs machten v. Miller und Plöchl auch bei den substituierten Amidoaldehyden.[3])

Die neuesten Versuche[4]) der beiden Forscher, ob die der Aldolkondensation der fetten Aldehyde entsprechende Benzoïnreaktion der aromatischen Aldehyde auch bei den aromatischen Verbindungen auftritt, lieferten nicht die erwarteten Produkte, sondern andere, indessen höchst bemerkenswerte, ebenfalls stereoisomere Stickstoffkörper, die als substituierte Säureamide aufgefasst werden können. Dieselben Produkte, die sie nach Art der Benzoïnreaktion erhalten hatten, bekamen sie auch, wenn sie die Anilverbin-

---

[1]) Berl. Ber. XXV 1. 2030.
[2]) Berl. Ber. XXVII 2. 1297.
[3]) Berl. Ber. XXIX. 1462.
[4]) Berl. Ber. XXIX. 1729.

dungen oder ihre Nitrile mit Benzaldehyd und Cyankali (resp. Alkali) in alkoholischer Lösung kondensierten.

Mir wurde nun die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, wie sich der Reaktionsmechanismus gestaltet, wenn Cyankali und Benzaldehyd auf das einfache Aethyliden-Anilin einwirken, ob hiebei die Benzoinreaktion oder ob auch hier die entsprechend substituierten isomeren Säureamidderivate entstehen.

Experimenteller Teil.

Kondensation von α-Anilidopropionitril mit einem Molekül Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung.

Herstellung des Nitrits.

Das zu den nachfolgenden Untersuchungen nötige Nitril wurde nach der von v. Miller und Plöchl[1]) angegebenen Methode in der Weise hergestellt, dass man zu einem Gemisch von Anilin (100 g) mit konzentrierter Blausäure (30 g) in ätherischer Lösung tropfenweise unter Eiskühlung die berechnete Menge Acetaldehyd (50 g) zugab. Es bildet sich dabei in quantitativer Ausbeute unter lebhafter Reaktion und Abscheidung von Wasser das Nitril, anfangs als Öl, dann rasch erstarrend. Nach dem Abdunsten von Äther und Blausäure kann dasselbe dann aus Äther oder Benzol umkrystallisiert werden; es bildet monokline, glänzende, bei 92° schmelzende Blättchen.

Dieses so erhaltene Nitril ist identisch mit dem von F. Tiemann[2]) erhaltenen α-Anilidopropionitril, der sich zuerst das Cyanhydrin bereitete und auf dieses dann die äquivalente Menge Anilin einwirken liess. Die Bildung des Ni-

---

[1]) Berl. Ber. XXV 2. 2024.

[1]) Berl. Ber. XV 2. 2035.

trils erfolgt vielleicht so, dass sich aus Anilin und Acetaldehyd die einfache Schiff'sche Basis bildet, die im statu nascendi sich mit Blausäure verbindet. Die Zusammensetzung des Nitrils ist demnach:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-\underset{\displaystyle C\equiv N}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \end{array}$$

Die Analyse ergab:

I. 0,215 gr Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,5815 gr Kohlensäure und 0,1356 gr Wasser.

II. 0,1319 gr Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 24,8 ccm feuchten Stickstoff bei 716 mm Barometerstand und 16,5° C.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_{10}N_2$	I.	II.
C = 73,98%	73,77%	—
H = 6,84%	7,01%	—
N = 19,18%	—	19,40%

Kondensation von α-Anilidopropionitril mit Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung.

In der Hitze ausgeführt.

30 gr Nitril werden mit der entsprechenden Menge Benzaldehyd (20 g) in möglichst wenig Alkohol (50 g) gelöst und dazu 7 gr reines ebenfalls in Alkohol gelöstes Kaliumhydroxyd zugegeben. Schon nach einigem Umschütteln ändert sich die anfangs gelbe Farbe der Lösung in rot, und gleichzeitig ist auch gelinde Erwärmung der Flüssigkeit wahrzunehmen.

Wird dieselbe dann ca. 3/4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt, so nimmt sie nach Beendigung der Reaktion eine dunkelrote Färbung an. Lässt man die Flüssigkeit nun erkalten, so scheiden sich nach zweistündigem Stehen eine grosse Menge gelb gefärbter Krystalle aus, nahezu 5 gr. Gleichzeitig ist in der Flüssigkeit deutlicher Geruch nach Isonitril zu bemerken. Man saugt nun die Krystalle

ab und wäscht mit 80prozentigem Alkohol nach. Der erhaltene Körper ist sehr stark alkalihaltig. Von dem anhaftenden Kali wird er durch wiederholtes Anrühren und Auskochen mit heissem Wasser befreit.

Der Körper löst sich leicht in kochendem Alkohol und kann durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol ganz rein erhalten werden.

So bildet er weisse, prächtig glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 203°. In Äther löst sich der Körper weniger leicht, ebenso in Benzol, Chloroform, Amylalkohol.

Die Mutterlauge der ersten Krystallisation wird nun mit viel Wasser verdünnt, wobei eine bedeutende Ausscheidung eines stark gelb gefärbten krystallinischen Körpers erfolgt. Dieser wird nach dem Abfiltrieren vom anhaftenden Harz befreit, indem man ihn mehrere Male und immer nur kurze Zeit mit wenig Alkohol anrührt. Zu erwähnen ist noch, dass namentlich beim Verdünnen der Mutterlauge mit viel Wasser deutlich Ammoniak- und Isonitrilgeruch wahrzunehmen ist. Nachdem der erhaltene Körper völlig vom Harz befreit ist, wird er behufs vollständiger Reinigung mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisiert, bis er konstanten Schmelzpunkt zeigt. Derselbe liegt wieder bei 203°.

Aus den Mutterlaugen des umkrystallisierten Körpers kann nach dem Abdunsten des Alkohols noch eine grössere Menge derselben Substanz gewonnen werden, die bei 203° schmilzt. In Äther löst sich das so erhaltene Produkt nicht besonders leicht; man kann es aber rein auch gewinnen, wenn man es in Benzol löst und mit Petroläther wieder fällt. In alkoholischem Kali kann der Körper ebenfalls leicht gelöst werden, er fällt aus dieser Lösung mit Wasser wieder heraus. Sein Kalisalz ist leicht zu zersetzen. Der Körper zeigt mehr sauren als basischen Charakter, verhält sich jedoch Säuren und Basen gegenüber indifferent.

Mit dem aus der ersten Krystallisation erhaltenen Körper ist der zweite, wie schon der Schmelzpunkt zeigt und auch

die Analysen ergeben haben, identisch. Ihre Bildungsweise kann so erklärt werden, dass an das Anilidopropionitril sich — bei der Anwesenheit des Alkalis als Kondensationsmittel — direkt ein Molekül Benzaldehyd angelagert hat, so dass der Sauerstoff des letzteren in doppelte Bindung mit dem Kohlenstoff der Cyangruppe tritt, und der Stickstoff der letzteren mit seinen zwei frei gewordenen Valenzen sich an den Benzylidenrest bindet. Die Konstitutionsformel des erhaltenen indifferenten Körpers lässt sich darnach, wie v. Miller und Plöchl an analogen andern Verbindungen nachgewiesen haben, kurz in folgender Form darstellen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-NH-CH-C\equiv H_3 \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad\;\; C=O \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad\;\; N=CH-C_6H_5 \end{array}$$

Man kann den Körper also als substituiertes Anilidopropionsänreamid bezeichnen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,1080 gr des Körpers vom Schmelzpunkt 203° lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,3006 gr Kohlensäure und 0,0642 gr Wasser.

II. 0,1248 gr Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt 13,0 ccm feuchten Stickstoff bei 726 mm Barometerstand und 18° C.

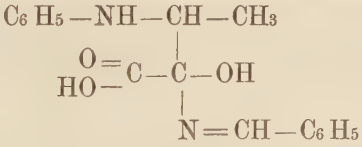
Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{16}N_2O$	I.	II.
C = 76,19%	76,01%	—
H = 6,35%	6,60%	—
N = 11,11%	—	11,39%

In der nach dem Filtrieren des letztgenannten Körpers erhaltenen wässrigen Lösung können auf Zusatz von Essigsäure geringe Mengen eines neuen Körpers (ca. 1 gr) von sauren Eigenschaften gewonnen werden. Es entwickelt sich dabei etwas Blausäure, und der erhaltene Körper enthält

grössere Quantitäten von verunreinigendem Harz. Dieses wird wieder durch Digerieren mit Alkohol entfernt und der Körper dann aus Alkohol umkrystallisiert. Ganz rein wird er erhalten, wenn man ihn in Alkohol löst, einen Tropfen konzentriertes Ammoniak zugibt, so dass eine starke Rotfärbung eintritt, und zu der noch heissen Lösung Essigsäure so lange zutropfen lässt, bis die rote Farbe der Flüssigkeit wieder verschwindet. Beim Erkalten krystallisiert dann der Körper ganz rein aus und zeigt unter dem Mikroskop weisse, langgestreckte Prismen, die bei 221° schmelzen.

Doch war die erhaltene Menge nicht besonders gross (ca. 0,5 gr), was bei dieser Kondensation auch nicht anders zu erwarten war.

Nach Analogie anderer von v. Miller und Plöchl dargestellten Verbindungen dürfte dieser Körper, der eine Säure darstellt, die nachstehende Konstitution besitzen:



Die Säure lässt sich als Abkömmling des Körpers vom Schmelzpunkt 203° betrachten und unterscheidet sich in ihrer Konstitution von diesem nur durch einen Mehrgehalt der Bestandteile der Ameisensäure.

Die Analyse ergab die Resultate:

I. 0,1496 gr Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,3740 gr Kohlensäure und 0,0834 gr Wasser.

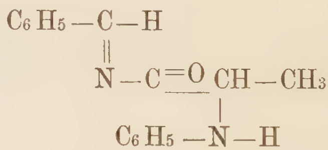
II. 0,1335 gr Substanz ergaben 12,4 ccm feuchten Stickstoff bei 720 mm Barometerstand und 18° C.

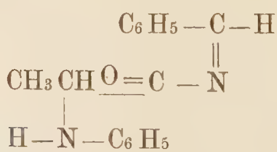
Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{17}H_{18}N_2O_3$	I.	II.
C = 68,45%	68,20%	—
H = 6,03%	6,21%	—
N = 9,41%	—	9,63%

Aus dem indifferenten Körper kann man die Säure sich dadurch entstanden denken, dass bei der Reaktion ein Teil des als Kondensationsmittel zugegebenen Ätzkalis sich mit dem Nitril umsetzt zu Cyankali, das dann im statu nascendi sich direkt zu dem indifferenten Körper addiert, und dass durch die verseifende Wirkung des Alkalis das vorübergehende Nitril in Säure und Ammoniak zerfällt.

Nach den Erfahrnngen, die im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, treten nun derartige substituierte Säureamide in stereomeren Formen auf. Den Grund hiefür geben die eingehenden Untersuchungen v. Miller's und Plöchl's[1]) auch an. Es sind nämlich in diesen Verbindungen zwei besondere Atome von Stickstoff enhalten: das eine Atom steht in Doppelbindung mit Kohlenstoff und ist deshalb schon an und für sich zur Isomeriebildung befähigt; das andere Atom ist mit seinen drei Wertigkeiten an drei gänzlich verschiedene Radikale gebunden, also auch zur Isomeriebildung fähig. [2])

In unserm Fall sollten danach die zwei Formen möglich sein:

I. 

und II. 

Es gelang mir jedoch nicht, einen zweiten Körper zu isolieren, und auch Versuche, einen solchen isomeren durch Behandlung des indifferenten Körpers mit geeigneten um-

---

[1]) Berl. Ber. XXIX 2. 1733.

[2]) Berl. Ber. XXIX 2. 1462.

lagernden Mitteln zu erhalten, schlugen fehl, wie dies später noch genauer angegeben werden soll.

Kondensation von α-Anilidopropionitril mit Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung.

Durchführung in der Kälte.

15 gr Nitril werden wieder mit der entsprechenden Menge Bittermandelöl (10 gr) in wenig Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von reinem Alkali (1 : 5) versetzt. Schon nach kurzer Zeit wird die Farbe der Lösung wieder bedeutend dunkler. Nach 24stündigem Stehen hat sich bereits ein krystallinischer Niederschlag abgeschieden, der auch nach 6 Tagen an Menge nicht mehr zugenommen hat. Damit die während der Reaktion etwa gebildeten Zwischenprodukte zerstört werden, wird nun doch noch die ganze Lösung samt Niederschlag ca. 30 Minuten am Rückflusskühler erhitzt, wobei sich viel Ammoniak entwickelte.

In der Kälte trat wieder Krystallisation ein, welche abgesogen, von Asche befreit und gereinigt den Schmelzpunkt 203° zeigte. Eine weitere Menge derselben Substanz erhält man aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation, wenn man diese unter Umrühren in viel Wasser giesst. Auch hier bildet sich wieder ein gelber, feinpulveriger Niederschlag. Derselbe wird von der wässrigen Lösung getrennt und ebenfalls nach der früher angegebenen Weise gereinigt. Auch hier liegt der Schmelzpunkt bei 202°—203°. Die Ausbeute betrug 8 gr.

In der oben erhaltenen wässrigen Lösung lässt sich durch Essigsäure eine weitere Fällung erzielen. Doch ist dieselbe nur äusserst gering, und nach dem Reinigen dieser kleinen Menge resultiert wieder die Säure vom Schmelzpunkt 220°. Ausbeute ca. ½ gr.

Es sind also bei dieser Kondensation, die in der Kälte ausgeführt wurde, dieselben Produkte entstanden wie in der Wärme.

Kondensation von α-Anilidopropionitril mit einem Molekül-Benzaldehyd in alkoholisch-cyankalischer Lösung.

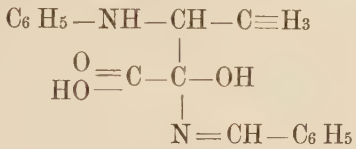
15 gr Nitril werden wieder in 50 gr Alkohol gelöst, die äquivalente Menge (10 gr) Benzaldehyd zugegeben und mit 5 gr Cyankalium, in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, versetzt. Es wird dann eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler tüchtig gekocht, wobei sich ebenfalls Ammoniak entwickelt und die Lösung selbst eine dunkelrote Farbe annimmt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schieden sich auch nach 24stündigem Stehen nur wenige Krystalle aus. Es wird deshalb die ganze Lösung mit viel Wasser verdünnt und tüchtig geschüttelt. Auch hier fällt ein feiner gelber Niederschlag aus, der nur wenig harzig erscheint. Ammoniak und Isonitrilgeruch ist ebenfalls wieder sehr stark wahrzunehmen.

Der abfiltrierte Körper wird nun zur Befreiung vom anhaftenden Harz mit wenig Alkohol digeriert, dann mit heissem Wasser mehrere Male tüchtig gewaschen. Aus Alkohol wird dann der vom Cyankali und Harz gereinigte Körper öfters umkrystallisiert, bis er ganz aschenfrei und rein den Schmelzpunkt 202—203° ergab. Das reine Produkt im trockenen Reagensrohr erhitzt, lieferte keine Blausäure; ein Nitril, dessen Bildung nach Analogie möglich wäre, liegt also nicht vor. Gegen Lösungsmittel verhält sich der Körper ganz analog dem bei den ersten beiden Kondensationen erhaltenen Produkt; auch die Analyse ergab die gleiche Zusammensetzung.

Im Fällungswasser findet sich, und zwar dieses Mal in etwas grösserer Menge, auf Zusatz von Essigsäure die bei den vorigen Ansätzen erhaltene komplizierte Säure. Sie wird

ebenfalls auf die gleiche Weise gereinigt, nämlich durch Kochen mit Alkohol, Zugabe von etwas Ammoniak und Ausfällen mit Essigsäure. Der Schmelzpunkt der reinen Säure lag wieder bei 220°. Auch die Analyse ergab identische Zahlen mit der früher erhaltenen Säure. Die Ausbeute betrug 4 gr.

Mit Rücksicht auf die von v. Miller und Plöchl für die von ihnen dargestellten Säuren angenommene Struktur dürfte sie folgende Formel besitzen:



Kondensation der einfachen Schiff'schen Base Aethyliden-Anilin mit einem Molekül Benzaldehyd in cyankalischer Lösung.

In der Wärme.

Statt, wie vorher beschrieben, die Kondensation mit dem schon fertig gebildeten Nitril vorzunehmen, versuchte ich, Cyankalium und Benzaldehyd auf das einfache Äthylidenanilin einwirken zu lassen. Obige Ingredienzien zusammengebracht, geben dieselben Kondensationsprodukte wie das Nitril selbst.

Man kann sich deren Entstehung in der Weise erklären, dass das Cyankali zunächst auf die Schiff'sche Base einwirken muss und diese in das Nitril verwandelt, welches letztere dann weiter mit dem Benzaldehyd reagiert.

Die einfache Schiff'sche Base selbst stellte ich nach dem Verfahren von Geigy[1]) her.

20 gr Anilin werden in 10 gr Alkohol gelöst, dazu 10 gr Natronlauge (20° B.) gegeben, mit 10 gr Acetaldehyd versetzt

[1]) Berl. Ber. XXVII 1. 832.

und mit etwas Wasser verdünnt. Auf dem Wasserbade wird nun zur Vollendung der Reaktion nahezu 10 Minuten gekocht, das entstandene Öl im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und sofort zur Kondensation verwendet.

26 gr der so erhaltenen Base werden in 100 gr Alkohol gelöst, die berechnete Quantität Benzaldehyd (25 gr) zugegeben und etwas mehr als die äquivalente Menge Cyankalium (20 gr), gelöst in Wasser, zugegeben. Man kocht das Ganze nun fast zwei Stunden am Rückflusskühler, wobei wieder bedeutende Mengen von Ammoniak frei werden. Aus der erkalteten Lösung von dunkler Farbe scheiden sich auch nach einigen Tagen nur wenige Krystalle aus, die nicht eigens verarbeitet wurden. Die ganze Lösung wird mit viel Wasser verdünnt und nach tüchtigem Umrühren setzt sich ein gelbroter, ziemlich harziger Körper zu Boden. Doch wird derselbe schon nach einigen Stunden fest und durch Abfiltrieren von der wässrigen Lösung getrennt.

Um ihn vollends vom Harz zu befreien, wird er wiederholt mit wenig Alkohol digeriert, dann zuletzt aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisiert. Rein erhalten schmilzt er bei 203° und löst sich schwer in Äther, Chloroform etc. Auch aus den Mutterlaugen des bei dem Umkrystallisieren erhaltenen Körpers ist nur immer noch derselbe vom Schmelzpunkt 203° zu erhalten. Er ist identisch mit dem aus dem Nitril erhaltenen Produkt.

In der vom obigen Körper getrennten wässrigen Lösung fällt auf Zusatz von Essigsäure ein weiterer Niederschlag heraus, der im wesentlichen aus zwei Körpern besteht. Der eine ist der oben erwähnte bei 203° schmelzende Körper; der andere hat sauren Charakter, wird von Ammoniak gelöst und aus der Lösung durch Essigsäure wieder gefällt. Man erhält diesen Körper, wie früher angegeben, durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure und zwar vom Schmelzpunkt 221°. Auch dieser Körper ist identisch mit der vom Nitril erhaltenen Säure.

Die Analyse des indifferenten Körpers und der Säure ergaben auch die früher schon beschriebenen empirischen Formeln:

I. 0,2038 gr des indifferenten Körpers vom Schmelzpunkt 203° ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5676 gr Kohlensäure und 0,1207 gr Wasser.

II. 0,1402 gr derselben Substanz lieferten 15,1 ccm feuchten Stickstoff bei 720 mm Barometerstand und 19° C.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{16}N_2O$	I.	II.
C = 76,19%	75,95%	—
H = 6,35%	6,58%	—
N = 11,11%	—	11,32%

I. 0,1920 gr der Säure vom Schmelzpunkt 221° lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4807 gr Kohlensäure und 0,1071 gr Wasser.

II. 0,1032 gr derselben Substanz ergaben 9,2 ccm Stickstoff bei 719 mm und 18° C.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{17}H_{18}N_2O_3$	I.	II.
C = 68,45%	68,30%	—
H = 6,03%	6,22%	—
N = 9,41%	—	9,70%

Kondensation der Base Aethylidenanilin mit Benzaldehyd und Cyankali.

In der Kälte.

Die Base selbst wird wieder nach dem Geigy'schen Verfahren dargestellt, dann in 100 gr Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Benzaldehyd (25 gr) versetzt, und wieder ca. 20 gr in Wasser gelöstes Cyankali zugegeben. Nach tüchtigem Umschütteln tritt abermals Farbenveränderung ein und schon nach 6stündigem Stehen in der Kälte

ist die Lösung ganz dunkel gefärbt. Nach 4—5 Tagen ist die Reaktion beendet; von einer Krystallisation ist jedoch wieder nur wenig zu bemerken. Um die Zwischenprodukte, wie Ammoniak, Isonitril zu entfernen, wird nun noch eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht und dann die erkaltete Lösung wieder in viel Wasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wird analog wie bei der vorigen Kondensation behandelt und liefert gereinigt wieder den Körper vom Schmelzpunkt 203°.

Im Fällungswasser erhält man nach Zusatz von Essigsäure wieder die bei 221° schmelzende Säure.

In allen diesen Kondensationen wurden demnach immer derselbe indifferente Körper und die nämliche Säure erhalten.

Versuche zur Umwandlung des Körpers vom Schmelzpunkt 203° in einen isomeren.

Es wurden nun eine Reihe von Versuchen angestellt, den indifferenten Körper vom Schmelzpunkt 203° vielleicht doch durch geeignete Mittel in einen zweiten isomeren überzuführen.

a) Kochen mit alkoholischem Kali.

6 gr des Körpers werden mit 2 gr Ätzkali, in 25 gr Alkohol gelöst und die erhaltene Lösung 2—3 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Schon nach kurzer Zeit krystallisiert beim Erkalten, namentlich auf Zusatz von wenig Wasser, eine grosse Menge wieder aus, die gereinigt wieder den Schmelzpunkt 203° zeigt.

Auf diesem Wege verändert sich der Körper also absolut nicht.

b) Kochen mit Cyankalium.

Wie v. Miller und Plöchl gezeigt haben, wirkt Cyankalium in einzelnen Fällen als gutes Umlagerungsmittel.

5 gr des Körpers werden deshalb mit 5 gr Cyankali, gelöst in 50 gr Alkohol, 15 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisiert wieder der bei 203° schmelzende Körper aus.

c) Erhitzen des Körpers für sich auf ca. 220°.

5 gr werden 4 Stunden lang im Ölbad auf nahezu 220° erhitzt, wobei Schmelzung des Körpers eintrat. Dabei entweicht etwas Ammoniak. Der Körper wird dann nach dem Erkalten wieder aus Alkohol umkrystallisiert und schmilzt ebenfalls bei 203°.

Schliesslich wurde noch die

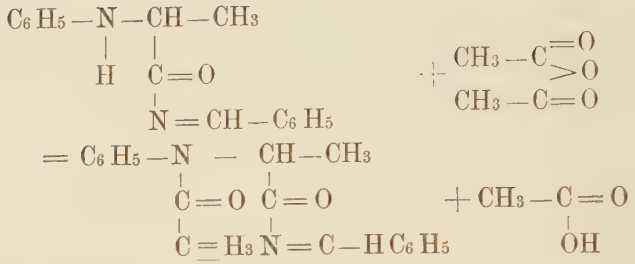
d) Umwandlung mittelst Eisessig

versucht. Es wird dabei der Körper (5 gr) in 15 gr Eisessig in der Hitze gelöst und dann zwei Stunden gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich wieder derselbe Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisiert bei 203° schmilzt.

Nach diesen negativen Resultaten zu schliessen, scheint eine isomere Form wenigstens unter den inne gehaltenen Bedingungen überhaupt nicht zu existieren.

Acetylierung des Körpers vom Schmelzpunkt 202—203°.

5 gr des reinen, trockenen Körpers werden auf freier Flamme mit 25 gr Essigsäureanhydrid erhitzt. Nach kurzer Zeit löst sich die Substanz mit goldgelber Farbe auf. Das Erhitzen wird noch einige Stunden fortgesetzt; dann lässt man das Essigsäureanhydrid abdunsten, wobei eine glänzend weisse Krystallmasse zurückbleibt. Dieselbe wird aus Benzol umkrystallisiert, kann jedoch schon durch Waschen mit Alkohol vollständig rein erhalten werden. Der Körper bildet dann fettglänzende, weisse Nadeln, die bei 135° schmelzen. Die Ausbeute an Acetylprodukt betrug 2 gr. Die Bildung desselben erfolgt nach folgender Gleichung:



Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1601 gr Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,4298 gr Kohlensäure und 0,0915 gr Wasser.

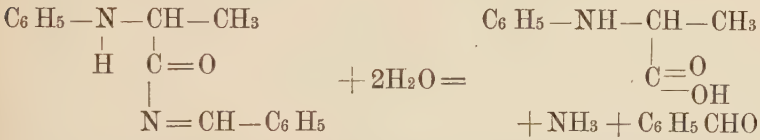
II. 0,1525 gr derselben Substanz ergaben 13,8 ccm feuchten Stickstoff bei 715 mm Barometerstand und 20° C Temperatur.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{18}H_{18}N_2O_2$	I.	II.
C = 73,48%	73,21%	—
H = 6,12%	6,36%	—
N = 9,53%	—	9,80%

Spaltung des Körpers vom Schmelzpunkt 203°.

10 gr des reinen Körpers werden mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler über freier Flamme erhitzt. Schon nach kurzer Zeit tritt Zersetzung ein. Im Kühler zeigen sich Öltröpfchen, die nach Bittermandelöl riechen. Man erhitzt nun so lange, bis der grösste Teil des Körpers sich gelöst hat und filtriert dann ab. Nachdem beim Behandeln der Lösung mit Wasserdampf das Bittermandelöl abgetrieben ist, dampft man die Lösung ein. Im Rückstand erhält man vor allem Salmiak, daneben aber noch einen sauren Körper, den man mit Amoniak in Lösung bringt und aus der Lösung mit Essigsäure wieder fällt. Der Körper löst sich in Alkohol,

Äther, Benzol und krystallisiert aus heissem Alkohol in weissen Blättchen, die bei 162° schmelzen und an der Luft rot werden. Der Körper ist die α-Anilidopropionsäure, die ich später noch kurz erwähnen werde, und nach nachstehender Gleichung gebildet:



Die Spaltung der Säure vom Schmelzpunkt 221° wird in der nämlichen Weise ausgeführt, wie dies bei dem indifferenten Körper beschrieben ist. Als Spaltungsprodukt resultiert ebenfalls bei dem Eindampfen der salzsauren Lösung die α-Anilidopropionsäure.

Herstellung einiger Derivate des α-Anilidopropionitril.

Verseifung zu Amid.

Die Verseifung wurde nach der von Tiemann[1]) angegebenen Methode ausgeführt.

Man trägt 20gr Nitril in die achtfache Menge konzentrierter Schwefelsäure ein, hat aber dabei Sorge zu tragen, dass die Flüssigkeit sich nicht stark erwärmt. So lange lässt man dann stehen (ein bis zwei Tage), bis ein Tropfen der Lösung in Wasser gebracht, keine Trübung mehr erzeugt. Ist dies der Fall, so giesst man, ebenfalls unter Vermeidung von Erwärmung, die ganze Flüssigkeit in die fünffache Menge Wasser ein und setzt hierauf zur erhaltenen klaren Lösung konzentriertes Ammoniak. Es fällt dann nach der Neutralisation sämtliches Amid aus. Dasselbe ist unlöslich in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, auch von Alkohol, Äther und Benzol wird es gelöst.

Aus Alkohol krystallisiert es in Blättchen vom Schmelzpunkt 140—141°. Nach Analyse und Eigenschaften ist es mit dem von F. Tiemann[2]) dargestellten α-Anilidopropionsäureamid identisch.

---

[1]) Berl. Ber. XV. 2030.

[2]) Berl. Ber. XV 2. 2036.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9 H_{12} N_2 O$	
C = 65,85%	65,62%
H = 7,32%	7,50%
N = 17,07%	17,22%

Verseifung des Amids zur Säure.

Diese wird so durchgeführt, dass man 10 gr Säureamid mit verdünnter Salzsäure mehrstündig erhitzt. Die Flüssigkeit wird dabei stark rot gefärbt. Die Verseifung ist beendet, wenn eine Probe mit Ammoniak versetzt einen Niederschlag gibt, der sich bei weiterem Zusatz von Ammoniak wieder löst. Es wird dann die salzsaure Lösung vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert, so dass die Säure ausfällt. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem, und kann aus heissem Wasser umkrystallisiert werden. Die Säure bildet, rein dargestellt, weisse Blättchen, die an der Luft sich röten und bei 162° schmelzen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche die Identität der dargestellten Verbindung mit der von F. Tiemann[1]) erhaltenen Säure bewiesen. Es ergaben nämlich;

I. 0,1801 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt 0,4315 gr Kohlensäure und 0,1108 gr Wasser.

II. 0,1290 gr Substanz 10,7 ccm feuchten Stickstoff bei 719 mm Barometerstand und 20° C.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9 H_{11} NO_2$	I.	II.
C = 65,46%	65,35%	—
H = 6,67%	6,83%	—
N = 8,84%	—	9,01%

Darstellung des Nitrosoprodukts des Nitrils.

Zur Gewinnung eines Nitrosoproduktes löst man 10 gr des Nitrils in verdünnter Schwefelsäure, filtriert vom unge-

[1]) Berl. Ber. XV 2. 2037.

löst gebliebenen Nitril ab und setzt zu der erhaltenen klaren Lösung tropfenweise konzentrierte Natriumnitritlösung hinzu unter Kühlung und beständigem Schütteln. Sobald Stickstoffdioxyddämpfe auftreten, hört man mit dem Zutropfen auf. Das Nitrosamin, welches entstanden ist, hat sich dann als Öl am Boden des Gefässes abgesetzt. Es wird nun mittelst Äther extrahiert, der Äther durch Abdunsten entfernt, worauf ein dickes, braungelbes Öl zurückbleibt. Über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum gestellt, krystallisiert es schon nach 24stündigem Stehen, in Tafelform. Mit Alkohol gewaschen bleibt das Nitrosamin in Krystallen als schöner, glasglänzender Körper zurück. Er schmilzt dann bei 141° unter starker Zersetzung.

Schon nach einem Tage werden die weissen Krystalle schmutzig gelb und verlieren auch ihren Glanz.

Die Analyse des reinen Produkts lieferte folgende Werte:

I. 0,1973 gr Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4452 gr Kohlensäure und 0,0947 gr Wasser.

II. 0,1513 gr derselben Substanz lieferten 34,9 ccm Stickstoff bei 721 mm Barometerstand und 20° C.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_9N_3O$	I.	II.
C = 61,75%	61,52%	—
H = 5,14%	5,36%	—
N = 24,00%	—	24,23%

Darstellung des Nitrosoprodukts des Säureamids.

Zur Gewinnnng eines Nitrosoderivats des Säureamids verfuhr ich in folgender Weise.

10 gr des Amids werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst (1 : 5) und zu der erhaltenen Lösung tropfenweise unter Kühlung die berechnete Menge salpetrigsauren Natrons (gelöst in wenig Wasser) zugegeben. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der abfiltriert und aus heissem Wasser um-

krystallisiert einen rein weissen Körper vom Schmelzpunkt 129° lieferte.

Die Nitrosoreaktion von Liebermann zeigte derselbe deutlich. Er löst sich auch in Alkohol, schwerer in Äther und kann auch aus Benzol rein erhalten werden.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1672 gr lieferten mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3411 gr Kohlensäure und 0,1019 gr Wasser.

II. 0,1382 gr ergaben 27,8 ccm Stickstoff bei 726 mm Barometerstand und 18° C.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9 H_{11} N_3 O_2$	I.	II.
C = 55,96%	55,65%	—
H = 5,75%	6,02%	—
N = 21,76%	—	22,01%

Darstellung des Acetylprodukts vom Nitril.

Die Einführung einer Acetylgruppe gelang nicht.

10 gr Nitril werden mit 40 gr Essigsäureanhydrid nahezu 10 Minuten auf freier Flamme erhitzt. Nach dem Abdunsten des Anhydrids schieden sich gelbweisse Krystalle aus, die gereinigt den Schmelzpunkt 92° zeigten.

Die Analyse stimmte völlig auf das ursprüngliche Nitril.

Anlagerung von Schwefelwasserstoff an das Nitril. Bildung des Thiamids.

10 gr Nitril werden in 50 gr Alkohol gelöst und mit einer gesättigten farblosen Schwefelammoniumlösung zusammengebracht. Das Gemisch wird 4—5 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich gelblichweisse, glänzende Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 81° zeigten.

Denselben Körper erhielt ich auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Nitrillösung, die mit etwas Ammoniak versetzt worden ist.

Selbst wenn man auch kein Ammoniak zugibt, sondern nur das Nitril in Alkohol löst, und unter gelindem Erwärmen 2—3 Stunden einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom in die Lösung einleitet, erhält man beim Erkalten gelbliche Krystalle; diese werden schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ganz rein bekommen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war ebenfalls 80°—81°.

I. 0,1618 gr Substanz ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,3546 gr Kohlensäure und 0,1019 gr Wasser.

II. 0,1838 gr derselben Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 28,0 ccm feuchten Stickstoff bei 721 mm Barometerstand und 21° C.

III. 0,2819 gr derselben Substanz ergaben nach der Carius'schen Schwefelbestimmungsmethode 0,3573 gr Bariumsulfat.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_{12}N_2S$	I.	II.	III.
C = 60,00%	59,77%	—	—
H = 6,66%	6,90%	—	—
N = 15,57%	—	15,80%	—
S = 17,77%	—	—	17,41%

Reduktion von Nitril mittelst Natrium und Aethylalkohol.

Dieselbe führte nicht in der gehofften Weise zum Ziel; es gelang nicht, das primäre Amin zu fassen, sondern es trat starke Zersetzung ein, besonders aber zeigte sich Anilinabspaltung und es resultierte schliesslich nur eine komplexe Verbindung.

Ausgeführt wurde die Reduktion in nachstehender Weise.

Es werden 20 gr Nitril in der 10fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und die auf Nitril berechnete 4fache

Menge Natrium (50g) in dünnen Scheiben zugegeben. Um das Natriummetall vollends zu lösen, erhitzt man die Flüssigkeit noch etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Hierauf treibt man mit Hilfe von Wasserdampf zunächst den Alkohol ab; gleichzeitig entweicht Ammoniak in grösserer Menge. Als weiteres Destillat geht nach dem Entfernen des Alkohols mit den Wasserdämpfen eine grosse Menge Anilin über, das aber noch geringe Quantitäten eines andern Öles enthält. Von diesem wird es mittels Natriumnitril getrennt. Das Anilin wird diazotiert; das zweite Produkt, eine sekundäre Base, liefert das Nitrosoderivat. Dieses ist ein Öl und wird mittelst Äther entfernt. Lässt man den Äther dann abdunsten, so bleiben nur ganz geringe Mengen einer öligen, parfümartig riechenden Schmiere zurück, deren Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte.

In der von Alkohol, Ammoniak und Anilin befreiten rückständigen Flüssigkeit kann nun durch Äther eine grössere Menge eines Öls ausgezogen werden. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt dieses dann als braunes schmieriges Harz zurück. Wird dieses mit Salzsäure erwärmt und die überschüssige Säure verdampft, so erhält man das salzsaure Salz der im Harz enthaltenen Base, das mit Platinchloridlösung ein schönes Doppelsalz liefert. Dasselbe kann aus heissem Wasser umkrystallisiert werden.

Doch stimmt die Analyse keineswegs auf das Doppelsalz der etwa gebildeten primären Base von der Formel

$$C_6H_5-NH-CH-CH_3$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\quad H_2=C-N=H_2;$$

es scheint ein Gemisch mehrerer Verbindungen zu sein.

Der Platingehalt des Doppelsalzes ergab 38,4%, während er für das Doppelsalz der primären Base 34,6% sein müsste.

Acetylierung des Säureamids.

5 gr des Säureamids werden mit 25 gr Essigsäureanhydrid versetzt und auf freier Flamme 20 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten und Abdunsten des Anhydrids bleiben gelbe, glänzende Krystalle zurück. Dieselben werden in heissem Alkohol gelöst und mit Petroläther gefällt, oder auch aus Benzol umkrystallisiert. Das aschenfreie, reine Produkt schmilzt bei 170°.

Die Analyse ergab:

I. 0,1820 gr Substanz lieferten, mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt, 0,4257 gr Kohlensäure und 0,1146 gr Wasser.

II. 0,1743 gr derselben Substanz ergaben 22,3 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 721 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{11} H_{14} N_2 O_2$	I.	II.
C = 64,08%	63,83%	—
H = 6,79%	6,92%	—
N = 13,59%	—	13,84%